明細書

光硬化型樹脂組成物及びそれを用いたフラットパネルディスプレイ用シール剤

技術分野

[0001] 本発明は、耐透湿性、接着性に優れ、生産性が良好な光硬化性樹脂組成物、及びこの光硬化型樹脂を用いたフラットパネルディスプレイ用シール剤に関するものである。

背景技術

- [0002] 近年、電子、電気業界において種々の表示素子を利用したフラットパネルディスプレイの開発、製造が行われている。これらのディスプレイの多くはガラスやプラスチックなどのセルに表示素子を封止したものである。その代表として、液晶(LC)ディスプレイ、エレクトロルミネッセンス(EL)ディスプレイ等が挙げられる。それらの中でELディスプレイは、高輝度、高効率、高速応答性などの点で優れ、次世代のフラットパネルディスプレイとして注目を集めている。素子には、無機EL素子、有機EL素子があり、無機EL素子は時計のバックライト等で実用化されているが、フルカラー化にはまだ技術的課題があるとされている。有機EL素子は、高輝度、高効率、高速応答性、多色化の点で無機EL素子より優れているが、耐熱性が低く、耐熱温度は80~120℃程度といわれている。このため、有機ELディスプレイのシールにおいて、熱硬化型エポキン樹脂では十分に加熱硬化できない問題があった。
- [0003] これらの問題を解決するため、低温速硬化が可能な光硬化型シール剤の提案が行なわれている。光硬化型シール剤は、大きく分け、光ラジカル硬化型シール剤と光カチオン硬化型シール剤がある。光ラジカル硬化型シール剤は、多様なアクリレートモノマー、オリゴマーを使用できるという利点をもっているが、硬化時の体積収縮率が高く、接着力が低いという欠点を有している。体積収縮率を低く抑えるためにはシール剤の単位重量あたりの官能基数を少なくしなければならず、様々な物性に制約が加わってしまう。一方、光カチオン硬化型シール剤は開環重合を用いており、光ラジカル硬化型シール剤に比較して硬化収縮率が低く、接着力が優れているが、実用性を

考慮すると更なる改良が必要とされている。フラットパネルディスプレイを製造する際には、生産効率の向上のため、大きなガラス基板内に数個のパネルを形成し、張り合わせ後にガラス基板を切り離す工程が設けられる。この操作の際に、ガラス基板には大きな応力が加わり、シール剤の接着力が十分でない場合には剥離してしまうことが問題とされている。また、有機ELディスプレイのシールには、耐透湿性が要求されるが、接着界面からパネル内に水分が浸入することも防がねばならず、有機ELディスプレイに用いられる様々な部材に対する界面密着性が要求される。

特許文献1:特開2001-139933号公報

特許文献2:特開2000-72853号公報

特許文献3:特開平09-241603号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0004] 本発明の目的は、フラットパネルディスプレイに用いるシール剤の耐透湿性が良好で、接着性に優れた光硬化型樹脂組成物及びそれを用いたフラットパネルディスプレイ用シール剤を提供することである。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意研究を重ねた結果、光カチオン重合開始剤(A)、カチオン重合性化合物(B)、環状ポリエーテル化合物(C)、その他の有機化合物(D)とを含有し、(B)と(C)と(D)との総和に対して(B)が1.0~99.9質量%、(C)が0.0~10.0質量%、(B)と(C)と(D)との総和に対して弗素含有有機化合物の弗素原子の総和(F)が0.0~40.0質量%であり、しかも(B)成分の少なくとも1/1000質量比がオキセタニル基含有化合物であって、(C)と(F)が同時に0.0質量%ではない光硬化性樹脂組成物であることを見出した。また、(A)、(B)、(C)、(D)成分の総和を100質量部としてさらに0~250質量部の無機フィラーを含有する光硬化性樹脂組成物である。さらに、(B)及び/又は(D)成分中に含弗素カップリング剤を含有してもよい。また、(B)と(C)と(D)との総和に対して弗素含有有機化合物の弗素原子の総和(F)が0.1~40.0質量%である光硬化性樹脂組成物が好ましい。さらに、前記光硬化型樹脂組成物を含有するフラットパネルディスプレイ用シー

ル剤であり、このシール剤を用いて得られたフラットパネルディスプレイである。 発明の効果

[0006] 本発明により、フラットパネルディスプレイに用いるシール剤の耐透湿性が良好で、 接着性に優れた光硬化型樹脂組成物及びそれを用いたフラットパネルディスプレイ 用シール剤を得ることができる。

発明を実施するための最良の形態

[0007] 以下、本発明を詳細に説明する。

[光カチオン重合開始剤(A)]

本発明の光カチオン開始剤(A)は、光によりカチオン重合を開始することが出来る 化合物であれば特に限定はなく、いずれでも使用することができる。

光カチオン開始剤の好ましい例として下記[化1]で表される構造を有するオニウム塩 を挙げることができる。このオニウム塩は、光反応し、ルイス酸を放出する化合物であ る。

[0008] [化1] [R5aR6bR7cR8dW]m+[MXn+m]m-

(式中、カチオンはオニウムイオンであり、Wは、S、Se、Te、P、As、Sb、Bi、O、I、B r、Cl、またはN \equiv Nであり、R5、R6、R7、およびR8は同一または異なる有機基であり、a、b、cおよびdはそれぞれ0 \sim 3の整数であって、(a+b+c+d)は((Wの価数)+m)に等しい。Mは、ハロゲン化錯体[MXn+m]の中心原子を構成する金属またはメタロイドであり、例えば、B、P、As、Sb、Fe、Sn、Bi、Al、Ca、In、Ti、Zn、Sc、V、Cr、Mn、Co等である。Xは例えば、F、Cl、Br等のハロゲン原子であり、mはハロゲン化物錯体イオンの正味の電荷であり、nはMの原子価である。)

一般式[化1]においてオニウムイオンの具体例としては、ジフェニルヨードニウム、4 ーメトキシジフェニルヨードニウム、ビス(4ーメチルフェニル)ヨードニウム、ビス(4ーtert ーブチルフェニル)ヨードニウム、ビス(ドデシルフェニル)ヨードニウム、トリルクミルヨー ドニウム、トリフェニルスルホニウム、ジフェニルー4ーチオフェノキシフェニルスルホニウ ム、ビス[4ー(ジフェニルスルフォニオ)ーフェニル]スルフィド、ビス[4ー(ジ(4ー(2ーヒド ロキシエチル)フェニル)スルホニオ)ーフェニル]スルフィド、ヵ5ー2,4ー(シクロペンタ ジェニル)[1,2,3,4,5,6-ヵー(メチルエチル)ベンゼン]ー鉄(1+)等が挙げられ る。

- [0009] 一般式[化1]において陰イオンの具体例としては、テトラフルオロボレート、ヘキサフルオロホスフェート、ヘキサフルオロアンチモネート、ヘキサフルオロアルセネート、ヘキサクロロアンチモネート等が挙げられる。また、一般式[化1]において陰イオンとしてハロゲン化錯体[MXn+m]の代わりに、過塩素酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオン、トルエンスルホン酸イオン、トリニトロトルエンスルホン酸イオン等であってもよい。さらに、一般式[化1]において陰イオンとしてハロゲン化錯体[MXn+m]の代わりに芳香族陰イオンであってもよい。具体例としては、テトラ(フルオロフェニル)ボレート、テトラ(デトラフルオロフェニル)ボレート、テトラ(トリフルオロフェニル)ボレート、テトラ(テトラフルオロフェニル)ボレート、テトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレート、テトラ(パーフルオロフェニル)ボレート、テトラ(パリフルオロフェニル)ボレート、テトラ(パーフルオロフェニル)ボレート、テトラ(パーフルオロフェニル)ボレート、テトラ(トリフルオロメチル)フェニル)ボレート、テトラ(トリフルオロメチル)ガレート、テトラ(シ(トリフルオロメチル)フェニル)ボレートなどを挙げることができる。これらの光カチオン開始剤は、1種単独であるいは2種以上を組み合わせて使用することができる。
- [0010] 本発明の樹脂組成物におけるこれら光カチオン開始剤の成分の含有割合は、通常 0.1~10重量%であり、好ましくは、0.3~3重量%である。これら成分の含有割合 を0.1重量%以上とすることにより樹脂組成物の硬化状況が良好となり好ましく、又 硬化後に光カチオン開始剤が溶出するのを予防する観点からは10重量%以下が好ましい。

[0011] 「光カチオン重合性化合物(B)]

本発明におけるカチオン重合性化合物(B)は、1分子中に少なくとも1個以上のカチオン重合性官能基を有する化合物であり、更に具体的にはエポキシ基を有する化合物、オキセタニル基を有する化合物、オキソラン化合物、環状アセタール化合物、環状ラクトン化合物、チイラン化合物、チエタン化合物、スピロオルソエステル化合物、ビニルエーテル化合物、エチレン性不飽和化合物、環状エーテル化合物、環状チオエーテル化合物、ビニル化合物の中から選択される材料である。好ましくは、官能基としてエポキシ基またはオキセタニル基を有する材料を使用する。

[0012] カチオン重合性化合物の具体的な例として次の材料が挙げられる。エポキシ基を 有するものとしてフェニルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテ ル、エチルジエチレングリコールグリシジルエーテル、ジシクロペンタジエングリシジルエーテル、2ーヒドロキシエチルグリシジルエーテル等の1官能性エポキシ化合物、ハイドロキノンジグリシジルエーテル、レゾルシンジグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、1,4ーブタンジオールジグリシジルエーテル、1,6ーへキサンジオールジグリシジルエーテル、シクロへキサンジオールジグリシジルエーテル、シクロへキサンジオールジグリシジルエーテル、シクロへキサンジオールジグリシジルエーテル、シクロペンタジエンジオールジグリシジルエーテル、1,6ーナフタレンジオールジグリシジルエーテル、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールAジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールFジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールFジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールFジグリシジルエーテル、カエリスリトールテトラグリシジルエーテル、フェノールノボラック型エポキシ、クレゾールノボラック型エポキシ等の多官能エポキシ化合物が挙げられる。

- [0013] オキセタニル基を有するものとして3ーエチルー3ーヒドロキシメチルオキセタン、(3ーエチルー3ーオキセタニルメトキシ)メチルベンゼン、[1ー(3ーエチルー3ーオキセタニルメトキシ)メチルンガン、[1ー(3ーエチルー3ーオキセタニルメトキシ)エチル]フェニルエーテル、2ーエチルへキシル(3ーエチルー3ーオキセタニルメチル)エーテル、ジシクロペンタジエン(3ーエチルー3ーオキセタニルメチル)エーテル、2ーヒドロキシエチル(3ーエチルー3ーオキセタニルメチル)エーテル等の1官能性オキセタン化合物、ビス(3ーエチルー3ーオキセタン)エーテル、1,4ービス[(3ーエチルー3ーオキセタニルメトシキ)メチル]ベンゼン、1,3ービス[(3ーエチルー3ーオキセタニルメトシキ)メチル]ベンゼン、ジシクロペンテニルビス(3ーエチルー3ーオキセタニルメチル)エーテル、トリエチレングリコールビス(3ーエチルー3ーオキセタニルメチル)エーテル、ビスフェノールAビス(3ーエチルー3ーオキセタニルメチル)エーテル、ビスフェノールAビス(3ーエチルー3ーオキセタニルメチル)エーテル、ビスフェノールアビス(3ーエチルー3ーオキセタニルメチル)エーテル化物、クレゾールノボラック樹脂の(3ーエチルー3ーオキセタニルメチル)エーテル化物、クレゾールノボラック樹脂の(3ーエチルー3ーオキセタニルメチル)エーテル化物等の多官能性オキセタン化合物が挙げられる。
- [0014] 脂環式エポキシ化合物としては、下記式[化2]、[化3]、[化4]、[化5]で表される

WO 2005/014686 6 PCT/JP2004/011465

化合物等も挙げられる。

[0015] [化2]

[0016] [化2]中、R」は酸素原子、硫黄原子や、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等の線状あるいは分枝状の炭素原子数1~20のアルキレン基、ポリ(エチレンオキシ)基、ポリ(プロピレンオキシ)基等の線状あるいは分枝状の炭素原子数1~120のポリ(アルキレンオキシ)基、プロペニレン基、メチルプロペニレン基、ブテニレン基等の線状あるいは分枝状の不飽和炭素水素基、カルボニル基、カルボニル基を含むアルキレン基、分子鎖の途中にカルバモイル基を含むアルキレン基である。

[0017] [化3]

[0018] [化4]

[0019] [化4]中、R」は、水素原子、弗素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等の炭素原子数1〜6個のアルキル基、トリフルオロメチル基、パーフルオロメチル基、パーフルオロアルオロアルオロエチル基、パーフルオロプロピル基等の炭素原子数1〜6個のフルオロアルキル基、フェニル基、ナフチル基等の炭素数6〜18のアリール基、フリル基またはチエニル基である。R」は互いに同じでも異なっていてもよい。

WO 2005/014686 7 PCT/JP2004/011465

[0020] [化5]

- [0021] [化5]中、R、は、水素原子、弗素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、 ペンチル基、ヘキシル基等の炭素原子数1〜6個のアルキル基、トリフルオロメチル 基、パーフルオロメチル基、パーフルオロエチル基、パーフルオロプロピル基等の炭 素原子数1〜6個のフルオロアルキル基、フェニル基、ナフチル基等の炭素数6〜18 のアリール基、フリル基またはチエニル基である。R₁は、互いに同じでも異なっていて もよい。R₂は、酸素原子、硫黄原子や、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチ レン基等の線状あるいは分枝状の炭素原子数1~20のアルキレン基、ポリ(エチレン オキシ) 基、ポリ(プロピレンオキシ) 基等の線状あるいは分枝状の炭素原子数1~12 0のポリ(アルキレンオキシ)基、プロペニレン基、メチルプロペニレン基、ブテニレン 基等の線状あるいは分枝状の不飽和炭素水素基、カルボニル基、カルボニル基を 含むアルキレン基、分子鎖の途中にカルバモイル基を含むアルキレン基である。また 、これら[化2]~[化5]の化合物の炭素-水素結合の水素原子の一部または全部を弗 素置換した化合物を使用することも可能である。より具体的には、ビスフェノールAグ リシジルエーテル中のメチル基の水素計6個を弗素置換した化合物(ビスフェノール AFジグリシジルエーテル)、ビスフェノールAのメチル基の水素計6個を弗素置換し た化合物とエポキシ化合物との反応物等が挙げられる。
- [0022] 更に、(B)成分としてグリシジル基等カチオン重合性を有する官能基を含んだ後述 のカップリング剤であっても良い。例えば、γ ーグリシドキシプロピルトリメトシキシラン 等が挙げられる。
- [0023] 特にカチオン重合性化合物(B)成分の少なくとも1/1000質量比がオキセタニル 基含有化合物である場合には硬化性を損なうことなく接着強度を向上させることがで きる。カチオン重合性化合物(B)の含有量は、(B)と後述の(C)と(D)との総和に対

WO 2005/014686 8 PCT/JP2004/011465

して(B)が1.0~99.9質量%、好ましくは1~90質量%、更に好ましくは1~70質量%である。カチオン重合性化合物(B)が上記範囲内にあると、硬化後の耐熱性に優れ、接着強度に優れた組成物となる。

[0024] [環状ポリエーテル化合物(C)]

本発明における環状ポリオキシエチレン化合物(C)は、下記式[化6]に示される化合物が挙げられる。

[0025] [化6]

$$\left\{ \left\{ c-c-o\right\} \right\}$$

[0026] 一般式[化6]において、x、は2以上の整数である。環状ポリエーテル化合物のより具体的な例としては、12-クラウン-4-エーテル、15-クラウン-5-エーテル、18-クラウン-6-エーテル、21-クラウン-7-エーテル等環状ポリオキシエチレン化合物があげられる。

また、類似する構造を有する化合物として、ジベンゾー18ークラウンー6ーエーテル、シクロへキサノー18ークラウンー6ーエーテル、ジシクロへキシルー18ークラウンー6ーエーテル、2ーヒドロキシメチルー18ークラウンー6ーエーテル、2ーヒドロキシメチルー18ークラウンー6ーエーテル、2ーヒドロキシメチルー18ークラウンー6ーエーテル、シクロへキサノー15ークラウンー5ーエーテル、2ーヒドロキシメチルー15ークラウンー5ーエーテル、2,3ービスー(2ークラウンー5ーエーテル、2,3ービスー(2ークロローフェニル)ー1,4,7,10,13ーペンタオキサーシクロペンタデカン、シクロへキサノー12ークラウンー4ーエーテル、2ーヒドロキシメチルー12ークラウンー4ーエーテル、クリプタンドなど、構造の一部分に環状ポリオキシエチレン化合物を含むものが挙げられる。また、これらの化合物の炭素ー水素結合の水素原子の一部または全部を弗素置換した化合物を使用することも可能である。

[0027] 環状ポリエーテル化合物(C)の含有量は、(B)と(C)と後述の(D)との総和に対して(C)が、通常0~10 重量%、好ましくは0.3~7重量%、更に好ましくは0.5~5 重量%である。環状ポリエーテル化合物(C)が上記範囲内にあると、光硬化型樹脂

組成物の硬化性を制御することで硬化時の応力歪を緩和することが可能となり、接着 強度が改良される。

[0028] [その他の有機化合物(D)]

本発明の樹脂組成物には、本発明の効果を損なわない範囲においてその他の有機化合物(D)である、他の樹脂成分、カップリング剤、硬化性向上剤、充填剤、改質剤、安定剤等を含有させることができる。

[0029] <他の樹脂成分>

他の樹脂成分としては、例えば、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリウレタン、ポリブタジェン、ポリクロロプレン、ポリエーテル、ポリエステル、スチレンーブタジェンースチレンブロック共重合体、石油樹脂、キシレン樹脂、ケトン樹脂、セルロース樹脂、弗素系オリゴマー、シリコン系オリゴマー、ポリスルフィド系オリゴマー等が挙げられる。これらは、1種単独でも複数種を組み合わせて使用してもよい。

[0030] <カップリング剤>

基材との界面密着性を向上させるために、カップリング剤を添加することが出来る。 カップリング剤としては、例えば下記[化7]、[化8]

$$\begin{split} & \text{[化7]}(\text{R}_{2}\text{O})_{3}\text{-Si-R}_{3}\text{R}_{4} \\ & \text{[化8]}(\text{R}_{2}\text{O})_{3}\text{-Ti-R}_{3}\text{R}_{4} \end{split}$$

で表される化合物を使用することが可能である。

[化7]、[化8]中、R₂は、メチル基、エチル基、プロピル基等のアルキレン基である。 R₃は、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等の線状あるいは分枝状の炭素原子数1~20のアルキレン基、ポリ(エチレンオキシ)基、ポリ(プロピレンオキシ)基等の線状あるいは分枝状の炭素原子数1~120のポリ(アルキレンオキシ)基、プロペニレン基、メチルプロペニレン基、ブテニレン基等の線状あるいは分枝状の不飽和炭素水素基、カルボニル基、カルボニル基を含むアルキレン基、分子鎖の途中にカルバモイル基を含むアルキレン基、フェニル基である。R₄は、メチル基、エチル基、プロピル基等のアルキレン基、グリシジルエーテル基。1級アミン、チオール基、ビニル基、イソシアネート基である。また、これらカップリング剤の炭素ー水素結合の水素原子の一部または全部を弗素置換している材料を使用することが可能である。好

ましくは、メチレン基およびまたはメチル基の水素を弗素で置換した材料を使用する

[0031] <硬化性向上剤>

光反応性を向上させる目的で光増感剤や光ラジカル型開始剤を添加してもよい。 具体的に例えば、ベンゾフェノン、2、2ージエトキシアセトフェノン、ベンジル、ベンゾ イルイソプロピルエーテル、ベンジルジメチルケタール、1ーヒドロキシシクロヘキシル フェニルケトン、チオキサントン等を挙げることができる。これらの使用量は、光硬化型 樹脂組成物中、0.1~5質量%である。0.1質量%以上とすることにより光照射によ る硬化性を与え、5質量%以下とすることにより硬化物質の吸湿性を抑えることができ る。また、同目的でアクリルモノマー等に代表されるラジカル重合性を有する化合物 を添加してもよい。

[0032] <充填剤>

充填剤としては、例えば、スチレン系ポリマー粒子、メタクリレート系ポリマー粒子、エチレン系ポリマー粒子、プロピレン系ポリマー粒子等が挙げられる。これらは、1種単独でも複数種を組み合わせて使用してもよい。

[0033] <改質剤>

改質剤としては、例えば、重合開始助剤、老化防止剤、レベリング剤、濡れ性改良剤、界面活性剤、可塑剤等が挙げられる。これらは、1種単独でも複数種を組み合わせて使用してもよい。

[0034] <安定剤>

安定剤としては、例えば、紫外線吸収剤、防腐剤、抗菌剤等が挙げられる。 これらは、1種単独でも複数種を組み合わせて使用してもよい。これらの成分の炭素 一水素結合の水素の一部または全部を弗素置換した化合物を使用することも可能で ある。

[0035] 本願発明の樹脂組成物において、成分(B)、(C)及び(D)中に弗素含有有機化合物が含まれる場合、硬化後に水分を透過し得る成分の疎水性が向上し、耐透湿性を向上させることが出来る。また、(B)及び/又は(D)成分中に弗素含有有機化合物の成分を使用することにより、接着強度を向上することが可能となる。その弗素含

有量の総和(F)は、成分(B)、(C)及び(D)の質量中に弗素原子として0~40質量%の含有量が接着強度の点で望ましい。

[0036] 本願発明の樹脂組成物の特徴は耐透湿性に優れ、なおかつ高接着強度を有することである。その効果を得るためには、(C)成分の含有率と(F)の含有率は同時に0.0質量%であってはならない。また、成分(A)、(B)、(C)及び(D)中に弗素含有有機化合物が含まれる場合、その弗素含有量の総和(F)は、成分(A)、(B)、(C)及び(D)の質量中に弗素原子として0.1~40質量%の含有量が好ましい。

[0037] [微粒子無機フィラー]

本願発明の樹脂組成物は微粒子無機フィラーを含有することが好ましい。微粒子 無機フィラーとは、一次粒子の平均径が0.005~10 μ mの無機フィラーである。具 体的には、シリカ、タルク、アルミナ、ウンモ、炭酸カルシウム等が挙げられる。微粒子 無機フィラーは、表面未処理のもの、表面処理したものともに使用できる。表面処理 した微粒子無機フィラーとして、例えば、メトキシ基化、トリメチルシリル基化、オクチル シリル基化、又はシリコーンオイルで表面処理した微粒子無機フィラー等が挙げられ る。これらの成分は、1種単独であるいは2種以上を組み合わせて使用することができ る。

微粒子無機フィラーの使用量は、前記記載の(A)、(B),(C),(D)成分の総和を10 0質量部に対して、0~250質量部含有することにより、耐透湿性、接着力、揺変性 付与等に効果が得られる。

[0038] 「樹脂組成物の調整]

本発明の光硬化型樹脂組成物は、各組成物を均一に混合するように調製する。粘度は、樹脂の配合比やその他の成分の添加により調整すれば良い。また、粘度が高い場合は、3本ロール等を使用する常法により混練すれば良い。

[0039] [シール方法]

シール剤のディスプレイ基材への塗布方法は、均一にシール剤が塗布できれば塗布方法に制限はない。例えばスクリーン印刷やディスペンサーを用いて塗布する方法等公知の方法により実施すればよい。 シール剤を塗布後、ディスプレイ基材を貼り合わせ、光を照射し、シール剤を硬化させる。ここで使用できる光源としては、所定

の作業時間内で硬化させることができるものであればいずれでも良い。通常、紫外線光、可視光の範囲の光が照射できる光源を用いる。より具体的には、低圧水銀灯、高圧水銀灯、キセノンランプ、メタルハライド灯等が挙げられる。また、通常、照射光量は、照射光量が過少である場合には、樹脂組成物の未硬化部が残存しない範囲又は、接着不良が発生しない範囲で適宜選定できるが、通常500〜9000mJ/cm²である。照射量の上限は特にはないが過多である場合には不要なエネルギーを浪費し生産性が低下するので好ましくない。

実施例

[0040] 以下、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

<測定法>

得られた樹脂組成物及び硬化物について以下の評価を行った。

[0041] (粘度)

樹脂組成物の粘度を25℃でE型粘度計(東機産業製 RC-500)によって測定した

[0042] (フィルム透湿量)

JIS Z0208に準じて光硬化させた樹脂組成物フィルム(厚み $100 \mu m$)の透湿量を40^{\circ}000%RH条件で測定した。

[0043] (接着強度)

接着強度は、1枚のガラス板に対し、ガラス板を組み合わせて樹脂組成物(厚み20 μm)ではさみ、光照射し接着させた。これら2枚の基材を引き剥がすときの接着強度を引っ張り速度は2mm/minで測定した。

[0044] (煮沸後の接着強度)

煮沸後の接着強度は、1枚のガラス板に対し、ガラス板を組み合わせて樹脂組成物 (厚み 20μ m)ではさみ、光照射し接着させたサンプルを煮沸水1時間浸漬後、取り 出して乾燥させた。これら2枚の基材を引き剥がすときの接着強度を引っ張り速度は 2mm/minで測定した。

[0045] (硬化性)

硬化性は、ガラス板に樹脂組成物を膜厚100μmで塗布し、光照射をメタルハライドランプにて3000mJ照射後の塗膜の硬化条件を指触により評価した。

[0046] ○:硬化、△:一部硬化、×:未硬化

<原材料>

弗素含有カチオン重合性化合物;ビスフェノールAFジグリシジルエーテル 光カチオン開始剤;トリルクミルヨードニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレート(商品名RHODORSIL PHOTOINITIATOR2074、RHODIA製)シランカップリ ング剤; γーグリシドキシプロピルトリメトシキシラン(商品名SH6040、東レダウ・コー ニングシリコーン(株)製)微粒子無機フィラー;微粒子タルク:1次粒子の平均径が1 μ mの表面未処理、微粒子タルク。(商品名SG-2000、日本タルク(株)製)カチオ ン重合性化合物;ビスフェノールFジグリシジルエーテル(商品名EXA-830LVP、 大日本インキ工業(株)製)、1、4ービス[(3ーエチルー3ーオキセタニルメトキシ)メチル]ベンゼン(商品名OXT-121、東亞合成(株)製)。

[0047] [実施例1]

(樹脂組成物の調製)

表1に示す配合処方により、光カチオン開始剤、カチオン重合性化合物、カップリング剤、微粒子無機フィラー、を3本ロールで混練することにより、液状組成物を得た。

[0048] 「実施例2~5、比較例1~3]

表1に示す組成の成分を表1に示す量で用いた以外は、実施例1と同様にして、 表1に示す配合処方により樹脂組成物を調製した。表1に示す樹脂組成物について 、各種の評価を行った。結果を表1に示す。

[0049] [表1]

	F含量					実施例						比較例	
0)	質量%)		2	3	4	2	9	7	8	6	1	2	က
(A) 光幼む開始剤				·									
・トリルクミルヨート、ニウムテトラ(ヘ・ンタフルオロフェニル) 本・レート	37.4	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
(B) 光射 北重合性化合物													
・ と、スフェノールドジ・グ・リシジ・ルユーテル	0	88	47.9	43	79	56	56	22	19	22	28	63	95
・1、4ーピス [(3-エチルー3-オキセタニルメトキシ)メチル] ヘ・ンセ・ン	0	20	0.1	2	20	20	20	02	20	20	20	20	t
	26.9	20	20	20	ı	20	20	20	20	20	1	1	1
・・・ソーク。リシト・キシフ・ロピ。ルトリメトキシシラン	0	2	2	2	1	2	2	2	2	2	2	2	ı
(C) 環状は リエーテ州と合物													
・18-クラウンー6ーエーテル	0	ı	-		1	2	2	2	œ	2	ı	15	ည
(D) その他の有機化合物													
・フッ素含有カップリング剤	52.8	ı	ı	ı	1	ı	ı	-	1	1	ı	ı	ı
無機微粒子													
一、微粒子かり		ı	i	ı	ı	ı	30	30	30	ı	1	ı	30
・微粒子球状沙カ		ı	ı	1	ł	1	1	ı	ı	150	1	ı	ı
(B)、(C)、(D)成分中のF含量総和(質量%)		13.5	13.5	13.5	0.0	13.5	13.5	14.0	14.0	14.0	0	0	0
粘度(Pa·s)		12	15	16	7	10	22	22	25	63	9	9	20
透湿量 (40°C90%RH)		18	17	17	21	19	15	14	15	12	34	ı	51
接着力 (かラス/かラス)		21	61	20	25	25	56	56	22	24	17	1	œ
煮沸後の接着力 (ガラス/ガラス)		18	17	18	16	22	15	56	27	24	10	ı	4
硬化性		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	×	۵

WO 2005/014686 15 PCT/JP2004/011465

産業上の利用可能性

[0050] 様々な被着体に対する良好な接着強度が得られるため、電子材料分野をはじめと する様々な分野に使用が可能である。

請求の範囲

- [1] 光カチオン重合開始剤(A)、カチオン重合性化合物(B)、環状ポリエーテル化合物(C)、その他の有機化合物(D)とを含有し、(B)と(C)と(D)との総和に対して(B)が1.0〜99.9質量%、(C)が0.0〜10.0質量%、(B)と(C)と(D)との総和に対して弗素含有有機化合物の弗素原子の総和(F)が0.0〜40.0質量%であり、しかも(B)成分の少なくとも1/1000質量比がオキセタニル基含有化合物であって、(C)と(F)が同時に0.0質量%ではない光硬化性樹脂組成物。
- [2] (A)、(B), (C), (D)成分の総和を100質量部としてさらに0〜250質量部の無機フィラーを含有する請求項1に記載の光硬化性樹脂組成物。
- [3] (B)及び/又は(D)成分中に含弗素カップリング剤を含有する請求項1又は2に記載の光硬化性樹脂組成物。
- [4] 弗素含有有機化合物の弗素原子の総和が0.1〜40.0質量%である請求項1に 記載の光硬化性樹脂組成物。
- [5] 請求項1〜4のいずれかに記載の光硬化型樹脂組成物を含有することを特徴とするフラットパネルディスプレイ用シール剤。
- [6] 請求項5に記載のシール剤を用いてシールすることを特徴とするフラットディスプレイのシール方法。
- [7] 請求項6に記載のシール方法で得られるフラットパネルディスプレイ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/011465

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ C08G59/00	A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ C08G59/00				
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC					
B. FIELDS SEARCHED					
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl ⁷ C08G59/00-59/72					
Documentation searched other than minimum documentation to the ex	tent that such documents are included in th	e fields searched			
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)					
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT					
Category* Citation of document, with indication, where a	<u> </u>	Relevant to claim No.			
X JP 2001-89743 A (Mitsui Cher Y 03 April, 2001 (03.04.01), Full text (Family: none)	micals, Inc.),	1-2,4-7			
Y JP 2001-207150 A (Sony Chem 31 July, 2001 (31.07.01), Full text & US 2001-18477 A1	Full text				
	· ·				
Further documents are listed in the continuation of Box C.	See patent family annex.				
Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	document defining the general state of the art which is not considered date and not in conflict with the application but cited to understand				
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is	pplication or patent but published on or after the international "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive				
cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	reason (as specified) "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is				
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "&" combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art document member of the same patent family					
Date of the actual completion of the international search 27 October, 2004 (27.10.04)	Date of mailing of the international sea 16 November, 2004				
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Authorized officer					
Facsimile No. Telephone No. Telephone No.					

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2004/011465

C (Continuation).	DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	2001/011403
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	<pre>JP 2001-207120 A (Nippon Paint Co., Ltd.), 31 July, 2001 (31.07.01), Full text (Family: none)</pre>	1-7

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC)) IntCl ⁷ C08G59/00				
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC)) IntCl ⁷ C08G59/00-59/72				
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの				
国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)				
C. 関連すると認められる文献				
引用文献の カテゴリー*	 引用文献名 及び一部の箇所が関連すると	: きは、その関連する箇所の表示・	関連する 請求の範囲の番号	
X Y			1-2, 4-7 3	
Y	Y JP 2001-207150 A (ソニーケミカル株式会社) 2001.07.31, 全文 & US 2001-18477 A1		1-2, 5-7	
Y	JP 9-241603 A (住友ベークライト株 (ファミリーなし)	式会社) 1997. 09. 16,全文	1-2, 5-7	
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願「&」同一パテントファミリー文献			発明の原理又は理論 当該文献のみで発明 えられるもの 当該文献と他の1以 自明である組合せに るもの	
国際調査を完	了した日 27.10.2004	国際調査報告の発送日 16.11	.2004	
日本	の名称及びあて先 国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官(権限のある職員) 加賀 直人 電話番号 03-3581-1101	4 J 9843	

C(続き). ′	関連すると認められる文献	,
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2001-207120 A (日本ペイント株式会社)2001.07.31, 全文 (ファミリーなし)	1-7